

N° 84. — Sur l'oxydation de l'oléate de méthyle par l'acétate mercurique (*),

par Arlette TUBUL, Eugène UCCIANI et Maurice NAUDET.

(Laboratoire de Chimie des Corps Gras, Département de Chimie Organique, Faculté des Sciences, Marseille.)
(Manuscrit reçu le 10.10.66.)

L'acétate mercurique oxyde très sélectivement dans divers solvants l'oléate de méthyle en acétate de l'ester alcool allylique. A partir de l'étude des produits présents pendant et en fin de réaction et de données cinétiques, un mécanisme réactionnel est postulé. Ce mécanisme fait appel à la formation intermédiaire d'un ion mercurinium dimérisé.

Dans le cadre de l'étude que nous poursuivons depuis plusieurs années déjà sur la transformation de la chaîne oléique (octadécène 9 *cis* oate de méthyle **1** en alcools éthyléniques **2** et **3** (1, 2, 3, 4) nous avons été récemment amenés à étudier l'action de l'acétate mercurique.

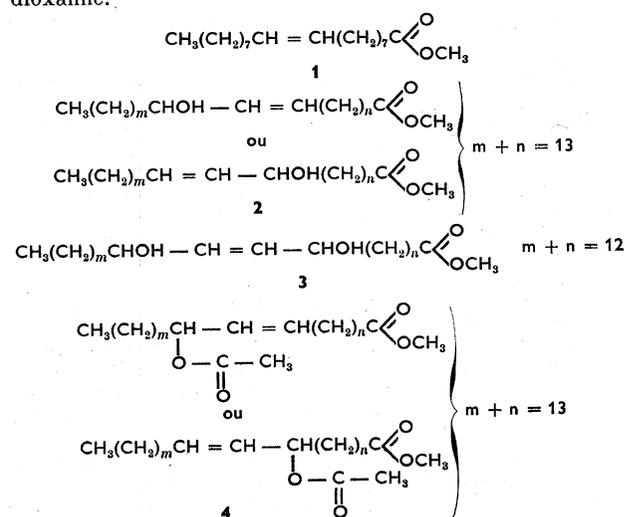
L'étude expérimentale qui est rapportée par ailleurs (5) nous a conduits aux résultats suivants :

La réaction n'a lieu à une vitesse suffisante qu'au-dessus de 40° et doit être conduite au maximum à 90° pour éviter la pyrolyse des acétates allyliques qui se forment. Elle est très sélective puisque le diol **3** représente moins de 5 % des chaînes hydroxylées.

Les acétates d'alcool **4** sont un mélange des 4 isomères possibles résultant d'une attaque statistique, avec transposition partielle, des deux méthylènes adjacents à la double liaison; celle-ci est alors exclusivement sous forme *trans*. Les chaînes non hydroxylées initialement *cis* ne subissent pas d'isomérisation de position, mais plus de 85 % d'entre elles subissent une stéréoisomérisation.

La réaction n'a lieu que très faiblement dans les solvants apolaires. Dans les solvants peu polaires elle conduit à des

mélanges différents, selon qu'elle est effectuée en présence d'acide acétique, ou dans un solvant non réactif comme le dioxane.



(*) Ce travail a été réalisé grâce à une subvention du Service de Recherches du Secrétariat pour l'Agriculture des États-Unis d'Amérique, que nous sommes heureux de remercier ici pour l'aide apportée.

Dans l'acide acétique il y a libération de mercure métallique; que l'on mette en jeu des proportions équimolaires de réactifs ou un excès d'acétate mercurique, le rendement molaire d'hydroxylation est de l'ordre de 65 % après 14 h et croît ensuite lentement pour atteindre 75 % après 50 h.

Dans le dioxanne il n'y a pas libération de mercure métallique, mais précipitation d'acétate mercurieux. Si l'on met en jeu des quantités équimolaires, après 14 h le rendement d'hydroxylation est très voisin de 50 % et la réaction est pratiquement terminée. Si l'on met en jeu un excès d'acétate mercurique (2 moles par chaîne grasse) après 14 h le rendement d'hydroxylation atteint 55 % et il reste du mercure combiné dans la phase organique; si l'on prolonge la réaction pendant 50 h, le rendement d'hydroxylation atteint presque 80 %.

Toutes conditions égales par ailleurs, l'isomère *trans* (élaïdate de méthyle) conduit qualitativement aux mêmes produits; toutefois la vitesse de réaction est significativement plus faible ce qui entraîne des baisses de rendement de l'ordre de 5 à 10 %.

1. — Étude détaillée en fonction du temps.

Les analogies et les différences constatées entre les rendements d'hydroxylation et les produits secondaires formés selon que la réaction est conduite au sein du dioxanne ou en présence d'acide acétique, nous ont incités à étudier l'évolution des mélanges réactionnels dans ces deux solvants en fonction du temps.

Nous rapporterons tout d'abord l'étude faite dans le dioxanne, le phénomène y étant plus simple. Les courbes de la figure 1 mettent en évidence les points suivants :

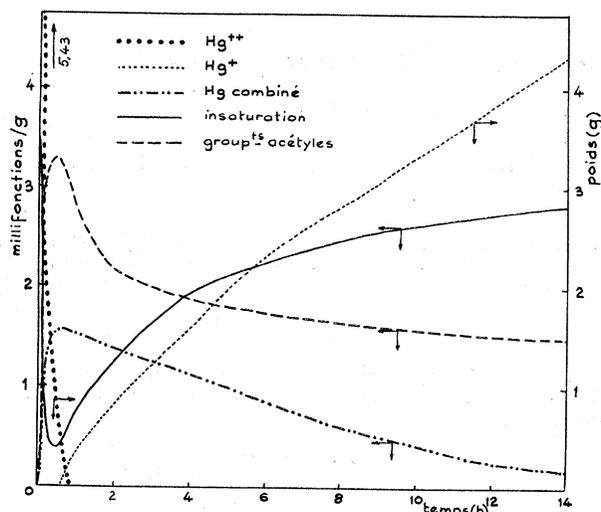


Fig. 1. — Oxydation de l'oléate de méthyle par l'acétate mercurique dans le dioxanne en fonction du temps.

La teneur en ions Hg^{++} diminue très rapidement et s'annule pratiquement après 30 mn de réaction.

De l'acétate mercurieux commence à précipiter au bout de 30 mn, la quantité de précipité augmentant ensuite progressivement.

Les teneurs de la phase grasse en mercure combiné et en chaînes acétyles croissent très rapidement pendant la première demi-heure, passent par une valeur maximale puis décroissent rapidement d'abord, puis plus lentement.

L'insaturation de cette phase grasse diminue très rapidement pendant la première demi-heure, puis croît ensuite progressivement.

On peut estimer qu'en fin de réaction le mélange résultant de l'action d'une mole d'acétate mercurique sur une mole d'oléate de méthyle renfermera : une mole d'acétate

mercurieux, 0,5 mole d'acétyloctadécénoate de méthyle **4**, 0,5 mole d'octadécénoate de méthyle **1** et probablement 0,5 mole d'acide acétique.

Dans l'acide acétique (courbes de la figure 2) la réaction est plus complexe.

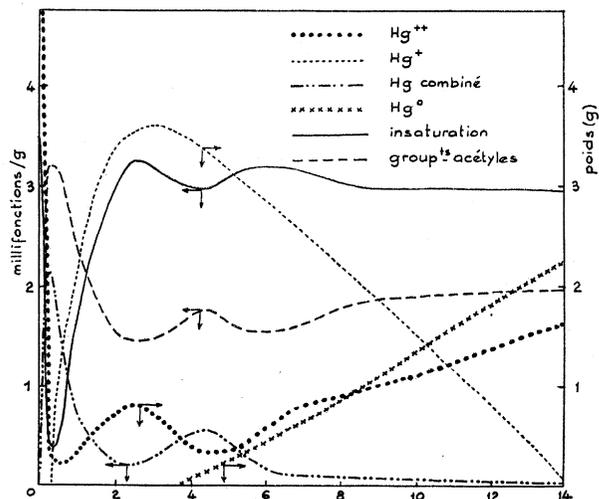


Fig. 2. — Oxydation de l'oléate de méthyle par l'acétate mercurique dans l'acide acétique en fonction du temps.

Après une première phase initiale d'environ 30 mn où les mêmes phénomènes que dans le dioxanne peuvent être observés, on constate que :

— la teneur en ions Hg^{++} remonte, passe par une première valeur maximale vers 2 h 30, décroît, puis croît enfin à nouveau jusqu'à la fin de l'expérience;

— la quantité d'acétate mercurieux formé est maximale au bout de 2 h 30, puis diminue ensuite régulièrement jusqu'à la fin;

— du mercure métallique est décelable à partir de 2 h 30 et sa quantité croît ensuite régulièrement;

— les teneurs en mercure combiné et en groupements acétyles de la phase grasse, ainsi que son insaturation, varient également selon une loi périodique amortie.

Tout se passe comme si l'on était en présence d'une réaction complexe au cours de laquelle l'un des réactifs se régénérerait. Au bout de 14 h le mélange réactionnel obtenu à partir de quantités équimolaires renferme vraisemblablement : 0,65 atome de mercure métallique, 0,35 mole d'acétate mercurique, 0,65 mole d'acétyloctadécénoate de méthyle **4**, 0,35 mole d'octadécénoate de méthyle **1**, 0,65 mole d'acide acétique (non compris le solvant). On doit considérer sur la vue des courbes que la réaction n'est pas terminée mais qu'elle devient de plus en plus lente par suite de la dilution des réactifs, et de la stéréoisomérisation des chaînes éthyléniques restantes (5).

2. — Étude de la combinaison organomercurique.

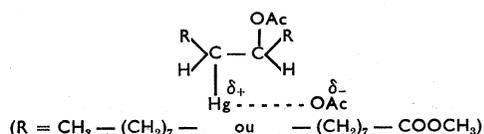
Les essais qui viennent d'être rapportés ont mis en évidence, au sein de divers solvants, une combinaison organomercurique dont la vitesse de formation semble dépendre de la température et la vitesse de décomposition de la polarité du milieu. Cette combinaison est à l'origine de la formation des acétates allyliques et de l'acétate mercurieux ou éventuellement du mercure.

a) Isolement et structure.

Cette combinaison peut être isolée après 20 à 30 mn de contact à 90° entre oléate de méthyle et acétate mercurique.

Quel que soit le solvant utilisé (acide acétique, dioxanne, benzène, tétrachlorure de carbone) le composé se présente sous forme d'un solide blanc pâteux. Les déterminations chimiques effectuées lui font attribuer comme formule brute: $C_{28}H_{42}O_4Hg$, qui correspond à une association équimolaire entre l'oléate de méthyle et l'acétate mercurique.

Le spectre IR révèle l'existence de bandes acétates à 1364 et 1235 cm^{-1} , d'une bande ester à 1740 cm^{-1} et d'une bande intense et large à 1550 cm^{-1} due au carboxyle ionisé. Aucune bande due à la liaison éthylénique n'est décelable. De plus le spectre IR d'un composé identique obtenu à partir d'acide oléique présente les mêmes caractéristiques et montre une bande $\nu(C=O)$ ester aussi intense que celle de $\nu(C=O)$ acide. Par analogie avec la structure des dérivés d'oxymercuration (6) il nous semble logique d'attribuer à ce composé la structure :



b) Comportement.

Par saponification ce composé régénère l'acide oléique, avec rétention de configuration. Un phénomène identique a été constaté par ailleurs avec les composés d'oxymercuration (7).

Il est en général peu soluble à froid dans les solvants, mais se dissout plus ou moins rapidement à chaud dans tous, quelle que soit sa provenance.

Dans le benzène il se décompose partiellement.

Dans l'éther sulfurique et le dioxanne il se décompose progressivement en formant de l'acide acétique, de l'acétate mercurique, de l'octadécénoate de méthyle **1** et de l'acétyloctadécénoate de méthyle **4**. Une mole de composé d'addition engendre une demi chaîne acétylée.

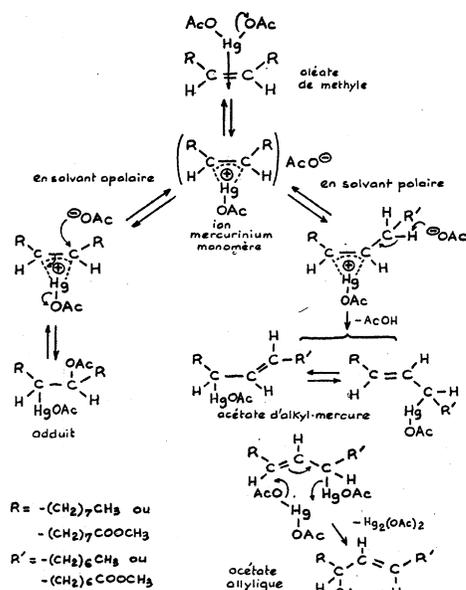
Dans les mélanges benzène-acide acétique ou dans l'acide acétique seul, il se décompose également mais apparemment plus lentement. Sa décomposition totale entraîne la formation de mercure métallique, d'octadécénoate de méthyle **1** et d'acétyloctadécénoate de méthyle **4**. Après 14 h, pour une mole de composé d'addition mise en jeu, il apparaît 0,70 chaîne grasse acétylée. Il reste alors de l'acétate mercurique dans le milieu.

3. — Mécanisme.

Les résultats qui précèdent montrent indubitablement que quel que soit le solvant utilisé, la réaction se déroule en deux étapes principales: formation d'un composé organomercurique, puis décomposition de celui-ci. La première étape est relativement rapide, la seconde au contraire est lente.

La formule que nous avons attribuée au composé organomercurique obtenu par évaporation du solvant, est celle d'une forme stabilisée. Nous estimons qu'elle ne représente pas la forme véritablement active qui doit exister au sein de la solution, et qui doit pouvoir selon la polarité du solvant et les conditions de travail, soit évoluer vers la forme stabilisée, soit se décomposer en engendrant à la fois des acétates allyliques et l'oléfine de départ. Il est vraisemblable que cet intermédiaire actif est un ion mercurinium provenant de l'addition de l'acétate mercurique sur la chaîne oléfinique.

La structure la plus simple que l'on peut lui attribuer est une structure monomère. En solvant apolaire ou lors de l'évaporation du solvant une

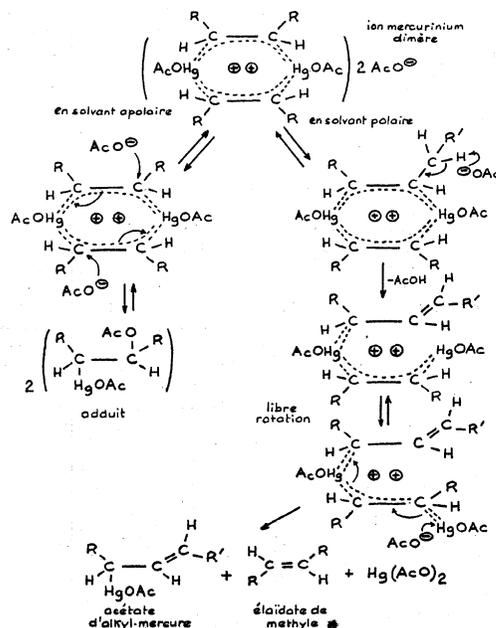


attaque nucléophile de l'ion cyclique conduit à l'adduit organomercurique. Au sein d'un solvant polaire l'élimination d'un proton en α par un ion AcO^- engendre un acétate d'alkylmercure.

Par transfert avec une mole d'acétate mercurique, l'acétate d'alkylmercure, qui est susceptible de se mettre en équilibre spontané avec sa forme métamère, engendre les acétates allyliques isomères et l'acétate mercurique (8).

Ce mécanisme présente une lacune grave à notre sens. Il n'explique pas pourquoi au sein de l'acide acétique l'emploi d'un excès d'acétate mercurique ne permet pas d'atteindre des rendements plus élevés que le recours à la simple quantité stoechiométrique. En effet la présence d'acétate mercurique en excès dans le milieu devrait d'une part favoriser la formation du complexe et inhiber sa décomposition, d'autre part favoriser la décomposition de l'acétate d'alkylmercure.

Cette objection peut être levée en admettant que l'ion mercurinium formé est un dimère.



Solvant	Hg combiné restant (%)	Acétyles (mf/g)	Insaturation (mf/g)	Spectre UV après saponification et déshydratation ($E_{1\text{ cm}}^{1\%}$)	
				à 232 m μ	à 268 m μ
Acide acétique	0,8	2,14	2,95	610	45
Dioxanne	4,0	1,48	2,64	430	27
Éther sulfurique	0,0	1,47	3,12	450	25
Benzène	22,3	2,78	1,18	170	~ 0

En milieu apolaire, les attaques nucléophiles par AcO^\ominus aboutissent comme précédemment à l'adduit. En milieu polaire, l'attaque d'un proton allylique d'une des chaînes par un ion AcO^\ominus , puis une transélimination, provoquent l'ouverture du cycle. Une libre rotation est alors possible et une attaque nucléophile par un deuxième ion AcO^\ominus provoque à la fois la formation de l'acétate d'alkylmercure et la régénération de la chaîne grasse stéréoisomérisée.

Les divers phénomènes observés se trouvent ainsi aisément expliqués, tant du point de vue qualitatif que quantitatif.

Dans le dioxanne, l'emploi d'une quantité stoechiométrique d'acétate mercurique conduit bien, selon le schéma proposé, aux produits obtenus. Si l'on met en jeu 2 moles d'acétate mercurique, l'excès de réactif ne peut réagir qu'après décomposition du dimère formé au départ, ce qui explique qu'après 14 h on retrouve une quantité importante de mercure lié aux molécules grasses.

En présence d'acide acétique le phénomène est le même, avec cette différence que la décomposition du complexe est accélérée par la présence des ions acétiques apportés par le solvant. De plus une réaction supplémentaire s'ajoute : la dismutation de l'acétate mercurique en mercure métallique et acétate mercurique :



L'acétate mercurique régénéré peut de nouveau former avec les chaînes éthyléniques libérées un complexe qui se décomposera à son tour etc... Le facteur limitant du développement de la réaction n'est plus alors l'acétate mercurique, mais la chaîne grasse.

Indiquons enfin qu'au sein de l'acide acétique un facteur nous paraît susceptible de limiter le taux d'acétylation qui théoriquement au bout d'un temps infini devrait en dépit de la dilution des réactifs tendre vers 1 : c'est l'inclusion dans le mercure d'acétate mercurique qui échappe ainsi à la dismutation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1) Oxydation en fonction du temps.

Dans un erlenmeyer rodé de 50 ml surmonté d'un réfrigérant à air, on place 5 g (0,016 9 mole) d'oléate de méthyle, 5,4 g (0,016 9 mole) d'acétate mercurique finement broyé, et 25 ml de solvant (dioxanne ou acide acétique). L'erlen, muni d'une agitation magnétique (temps 0) est plongé dans un bain d'huile maintenu à $90 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Après le temps requis, l'erlen est refroidi rapidement. Le précipité (A) (acétate mercurique ou mercure) est séparé par filtration, rincé au solvant et enfin séché à l'air et pesé.

La solution est diluée à l'eau et la phase grasse extraite plusieurs fois par des petites quantités d'éther de pétrole. Après lavage, la solution éthérée est évaporée à 40° sous vide jusqu'à poids constant (B).

Tous les extraits aqueux sont réunis et portés à volume connu (C). Sur la phase grasse (B) on détermine l'insaturation par la méthode d'HOFFMAN et GREEN (9), les groupements acétyles selon CLARK (10) et la teneur en mercure combiné d'après SPOREX (11). Une partie de (B) est saponifiée par une solution éthanolique de potasse 2 N pour le dosage des fonctions alcools (12). L'échantillon saponifié est ensuite déshydraté quantitativement par l'acide p-toluène sulfonique dans le benzène (13, 3). Les diènes et triènes conjugués sont dosés par spectrophotométrie UV.

Une partie aliquote des extraits aqueux (C) est prélevée pour le dosage par le sulfocyanure de potassium selon VOLHARD, des ions Hg^{++} n'ayant pas réagi.

2) Étude de la combinaison organomercurique.

Isolement et identification.

De l'oléate de méthyle et de l'acétate mercurique sont chauffés comme indiqué plus haut dans l'un quelconque des solvants suivants : acide acétique, dioxanne, benzène, tétrachlorure de carbone. La réaction est arrêtée lorsque l'acétate mercurique étant totalement dissous la solution est devenue limpide (20 à 30 mn). Le contenu du ballon est alors évaporé sous vide à 50° jusqu'à sécheresse. Le résidu pâteux est pesé et analysé.

Analyse $\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{Hg}$: Calc. % : Hg 32,70 C 46,90 H 6,84
Tr. : 32,50 46,10 7,10

Acétyles : Calc. mf/g : 3,26
Tr. : 3,20.

Le spectre IR est enregistré entre lames (Perkin-Elmer Infra-Record 137 NaCl).

Saponification.

Une partie du produit est saponifiée par une solution éthanolique de potasse 2 N pendant 2 h à reflux. Un important précipité d' HgO apparaît dès l'adjonction de la potasse. La phase grasse est récupérée dans l'éther sulfurique après acidification :

Insaturation : Calc. mf/g : 3,53
Tr. : 3,46.

Spectre IR : absence de bande *trans* à 967 cm^{-1} .

Chromatographie en phase gazeuse sur polyester après méthylation : volume de rétention identique à celui de l'oléate de méthyle.

Décomposition en solvant.

5 g de combinaison organomercurique sont chauffés dans 12,5 ml de solvant pendant 14 h à 90° .

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M. NAUDET, E. UCCIANI et A. PERETZ, *Rev. Franç. Corps Gras*, 1964, **11**, 248.
- (2) M. NAUDET, A. PERETZ et E. UCCIANI, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 1858.
- (3) A. TUBUL-PERETZ, M. NAUDET et E. UCCIANI, *Rev. Franç. Corps Gras*, 1966, **13**, 155.
- (4) A. TUBUL-PERETZ, E. UCCIANI et M. NAUDET, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 2331.
- (5) A. TUBUL, M. NAUDET et E. UCCIANI, *Rev. Franç. Corps Gras*, 1967, **14**, sous presse.
- (6) Y. INOUE, M. NODA et O. HIRAYAMA, *J. Am. Oil. Chemists' Soc.*, 1955, **32**, 132.
- (7) M. M. KREEVOY, L. L. SCHALEGER et J. C. WARE, *Trans. Faraday Soc.*, 1962, **58**, 2433.
- (8) Z. RAPPOPORT, P. D. SLEEZER, S. WINSTEIN et W. C. YOUNG, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 3719.
- (9) H. HOFFMANN et C. GREEN, *Oil and Soap*, 1939, **16**, 236.
- (10) E. P. CLARK, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1936, **8**, 487.
- (11) K. F. SPOREX, *Analyst*, 1956, **81**, 474.
- (12) C. PAQUOT, J. MERCIER, D. LEFORT, A. MATHIEU et R. PERRON, *Les méthodes analytiques des lipides simples*, CNRS, Paris, 1962, p. 98.
- (13) E. F. JENNER et C. A. GROB, *Helv. chim. Acta*, 1953, **36**, 1936.